

旱前胡的化学成分*

饶高雄¹ 戴云华¹ 张芳¹ 蔡峰¹ 孙汉董^{2**}

(1 云南中医学院中药系, 昆明650011)

(2 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明650204)

摘要 从云南产旱前胡 (*Ligusticum daucooides* Franch.) (伞形科) 根的脂溶性部分分离了11个化合物, 分别为香豆素化合物: columbianadin(1), isoedultin(2), archangelicin(3), 旱前胡甲素 (daucoidin A)(4), 旱前胡乙素 (daucoidin B)(5), 佛手柑内酯 (bergapten)(6), 非香豆素化合物: faltarindiol(7), 阿魏酸 (ferulic acid)(8), 蜡酸 (cerotic acid), β -谷甾醇 (β -sitosterol), 胡萝卜甾 (daucosterol)。其中, 化合物4和5是新的香豆素化合物, 经化学方法及光谱测定, 证明其结构为: 4是3'-去乙酰基isoedultin, 即: 2'(S)-(1'', 1''-二甲基, 1''-当归酰氧基)-3'(R)-羟基-角型二氢呋喃香豆素 [2'(S)-(1'', 1''-dimethyl, 1''-angeloyloxy)-3'(R)-hydroxy angular dihydrofuranocoumarin]; 5是2'-(1''-甲基, 1''-羟基, 1''-当归酰氧亚甲基)-角型二氢呋喃香豆素 [2'-(1''-methyl, 1''-hydroxy, 1''-angeloyloxy-methylene) angular dihydrofuranocoumarin]。

关键词 旱前胡; 香豆素; 旱前胡甲素; 旱前胡乙素

CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE CHINESE DRUG HAN-QIAN-HU (*LIGUSTICUM DAUCOIDES*)

RAO Gao-Xiong, DAI Yun-Hua, ZHANG Fang, CAI Feng, SUN Han-Dong

(Yunnan College of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650011)

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

Abstract Eleven compounds, two new angular dihydrofuranocoumarins and four known coumarins together with other five known compounds, which have been isolated from the chinese drug Han Qian-Hu (*Ligusticum daucooides* Franch.). The new coumarins, named daucoidin A(4) and daucoidin B(5), have been elucidated as 2'(S)-(1'', 1''-dimethyl, 1''-angeloyloxy)-3'(R)-hydroxy angular dihydrofur-

anocoumarin(4) and 2'-(1''-methyl, 1''-hydroxy, 1''-angeloyloxymethylene) angular dihydrofuranocoumarin(5) by means of spectral analysis.

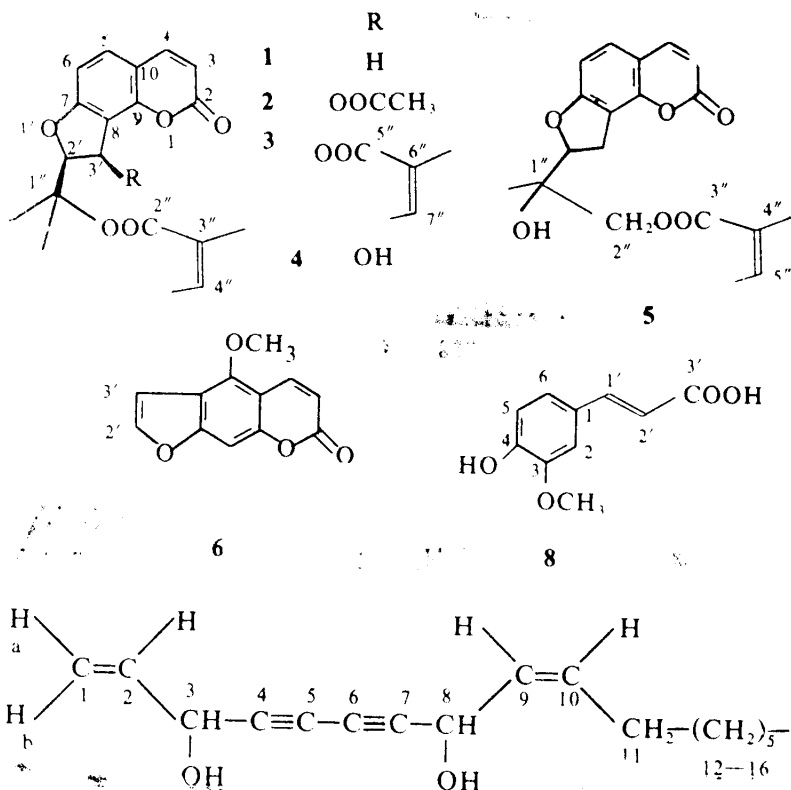
Key words *Ligusticum daucooides*; Coumarins; Daucoidin A; Daucoidin B

早前胡 (*Ligusticum daucooides* Franch.) 为伞形科藁本属植物, 又名羽胞藁本、红前胡、山芹菜等, 主要分布于四川、云南等地。在云南部分地区作中药前胡入药。药用其根, 味苦辛、性微寒, 具宣散风热、降气化痰的功效, 主要用于风热感冒、咳嗽痰多、胸肋胀闷等症。《云南省药品标准》将其收录为中药前胡的地方品种〔1, 2〕。其化学成分尚未见报道, 作为中药前胡化学基础研究的一部分, 我们研究了其药用部位的化学成分。

实验样品购于云南省药材公司 (1990年3月), 产地为大理州鹤庆县, 经鉴定原植物为早前胡。药材粗粉以95%乙醇加热回流提取, 得糖浆状棕红色粗提物。此粗提物加适量的水搅拌后以乙酸乙酯萃取即得脂溶性部分。脂溶性部分经硅胶柱层析, 分离得到11个化合物。这些化合物经各项光谱测定, 理化数据和文献报道或标准品对照, 部分化合物并结合化学方法, 分别鉴定为已知香豆素化合物: columbianadin (1), isoedultin (2), archangelicin (3), 佛手柑内酯 (bergapten) (6); 新香豆素化合物: 早前胡甲素 (daucoidin A) (4), 早前胡乙素 (daucoidin B) (5); 非香豆素化合物: falcarindiol (7), 阿魏酸 (ferulic acid) (8), 蜡酸 (cerotic acid), β -谷甾醇 (β -sitosterol), 胡萝卜甙 (daucosterol)。

早前胡甲素 (4): 浅黄色玻璃状物, 在紫外光下呈蓝紫色荧光。 $[\alpha]_D^{20} = +46^\circ$ (c 0.3, CH₃OH); IR $\nu_{max}^{film} \text{ cm}^{-1}$: 3500—3300 (羟基), 1730—1700 (酯基及 δ -内酯), 1610, 1570, 1450 (芳环), 1250—1300 (酯基); UV $\lambda_{max}^{EtOH} \text{ nm}$ (log ϵ): 205 (4.56), 217 (4.38) 324 (4.16); 表明4为有羟基及酯基取代的香豆素化合物。由质谱 (M^+ , m/z 344) 结合¹³C NMR 数据得其分子式为C₁₉H₂₀O₆。观察其¹H NMR (CDCl₃, ppm), 从化学位移及偶合常数判断, δ 7.67, 6.23 (各1H, d, $J = 9.5 \text{ Hz}$) 是香豆素母核上4-H和3-H组成的AB系统的信号; δ 7.40, 6.85 (各1H, d, $J = 8.4 \text{ Hz}$) 是5-H和6-H组成的AB系统的信号。说明4是7, 8二取代的香豆素化合物〔3〕。由¹³C NMR (CDCl₃) 上 δ 163.4 ppm (7-C) 及不饱和度 ($\Omega = 10$) 知7, 8位应形成五元环体系。结合¹H NMR上 δ 5.69, 4.94 (各1H, d, $J = 6.1 \text{ Hz}$) 的AB系统的信号考虑, 早前胡甲素 (4) 的3'位是羟基取代, 且2'-H和3'-H成顺式取向 (cis; $J = 67 \text{ Hz}$)〔4〕。1''位酯基给出了 δ 6.02 (1H, br. q, $J = 7.1 \text{ Hz}$), 1.96 (3H, br. d, $J = 7.1 \text{ Hz}$), 1.87 (3H, br. s) 三组信号, 证明其为当归酰氧基 (angeloyloxy)〔3〕。为确定2', 3'位的绝对构型, 将4以乙酸酐-吡啶常法乙酰化, 所得乙酰化物的光谱数据和已知香豆素化合物isoedultin (2) 一致, 混合熔点不下降。将isoedultin (2) 以0.25 mol/l KOH常法皂化 (H₂O-dioxane, r.t., 15 min.), 所得皂化物的光谱数据和4一致。证明4为isoedultin (2) 的3'去乙酰基化合物, 具有2'(S), 3'(R) 的绝对构型, 至此, 早前胡甲素 (4) 的结构证明为: 2'(S)-(1'', 1''-二甲基, 1''-当归酰氧基)-3'(R)-羟基-角型二氢呋喃香豆素[2'(S)-(1'', 1''-dimethyl, 1''-angeloyloxy)-3'(R)-hydroxy angular dihydrofuranocoumarin]。

旱前胡乙素(5): 无色块状晶体。紫外光下呈蓝紫色荧光。mp 140—141°C。 $[\alpha]_D^{20} = +48.2^\circ$ (c 0.15, CHCl_3)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3370 (羟基), 1730—1700 (酯基及 δ -内酯), 1610, 1570, 1450 (芳环), 1260—1230 (酯基); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 205 (4.58), 218 (4.36), 328 (4.18) 示5为香豆素化合物, 有羟基及酯基取代。由质谱 (M^+ , m/z 344) 及 ^{13}C NMR 得其分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 。其 ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) 和已知香豆素 columbianadin (1) 相似, δ 7.62, 6.20 (各1H, d, $J = 9.5\text{Hz}$); δ 7.25, 6.74 (各1H, d, $J = 8.3\text{Hz}$) 分别是 4-H 和 3-H, 5-H 和 6-H 组成的两组 AB 系统的信号, 示5仍为 7, 8 二取代的香豆素化合物, 而 δ C 163.6 ppm (7-C) 及不饱和度 ($\Omega = 10$) 亦示其 7, 8 位构成五元环体系。和 columbianadin (1) 相比, 1''-偕二甲基在5中只出现了一个甲基的信号: δ H 1.30 ppm (3H, s), δ C 20.5 ppm (q), 而同时又出现了一个亚甲基的信号: δ H 4.38, 4.22 ppm (各1H, d, $J = 11.4\text{Hz}$, δ C 68.2 ppm (t)); 说明另一个甲基有酰氧基取代而成为具有两个不等价 H 的亚甲基。同时, 酰氧基给出了三组吸收信号: δ H 6.05 ppm (1H, br. q, $J = 7.2\text{Hz}$), 2.01 ppm (3H, br. d, $J = 7.2\text{Hz}$), 1.93 ppm (3H, br. s); 表明酯基仍为当归酰氧基。综上所述, 旱前胡乙素(5)的结构证明为: 2'-(1''-甲基, 1''-羟基, 1''-当归酰氧亚甲基-角型二氢呋喃香豆素[2'-(1''-methyl, 1''-hydroxy, 1''-angeloyloxymethylene) angular dihydrofuranocoumarin]。



早前胡为云南省自产自销的中药前胡地方品种〔2〕。据前人研究, 中药前胡的有效成分主要是香豆素化合物〔5, 6, 7〕。从早前胡的脂溶性部分, 我们分到约占生药量2%的香豆素化合物, 从总香豆素的含量来看, 早前胡和其它前胡品种相当〔8, 9〕。从早前胡中分到的香豆素化合物几乎均为角型二氢呋喃香豆素 (angular dihydrofuranocoumarins), 而《中华人民共和国药典》(1985年版)〔10〕所载正品白花前胡 (*Peucedanum praeruptorum*) 所含香豆素为角型二氢吡喃香豆素 (angular dihydropyranocoumarins)〔5, 11〕; 紫花前胡 (*P. decursivum*) 则含线型呋喃及线型吡喃类香豆素 (linear furanocoumarins and linear pyranocoumarins)〔5, 12〕。从所含香豆素化合物的结构类型这个角度来看, 早前胡和白花前胡、紫花前胡是有差异的, 所以, 如何正确评价早前胡作为中药前胡使用的价值还有待进一步的研究验证。

实 验 部 分

熔点用Kofler显微熔点仪测定, 温度未经校正; 比旋光度用J-20C型旋光色散仪测定; 红外光谱用P-E577仪测定, KBr压片或涂膜法; 紫外光谱用UV-210A仪测定, EtOH为溶剂; 质谱用Finnigan-4510仪测定, EI-MS, 70或20eV; 核磁共振谱用AM-400型仪测定, ^1H NMR在400MHz测定, ^{13}C NMR在100.6MHz测定。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品。

干燥的早前胡根粗粉4200g以95%EtOH加热回流提取 (3000ml \times 4), 合并提取液, 减压回收溶剂后得糖浆状棕红色提取物600g (14.3%以生药计)。粗提物加水200ml搅匀后以EtOAc萃取 (500ml \times 3) 得脂溶性部分262g (6.2%)。取脂溶性部分100g, 经硅胶柱多次层析, 以石油醚-EtOAc或环己烷-EtOAc溶剂体系梯度洗脱, 分离得到化合物1 (10g), 2 (10g), 3 (4.95g), 4 (4.5g), 5 (20mg), 6 (80mg), 7 (3.6g), 8 (4g), 蜡酸 (40mg), β -谷甾醇 (40mg), 胡萝卜甙 (20mg)。

columbianadin (1): $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$, 无色针状晶体。mp 112—114 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{20} = +248^{\circ}$ (c 0.25, CHCl_3); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1730—1700, 1620, 1490, 1450, 1260, 1220, 1140, 840, 760; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 208 (4.59), 218 (4.36), 327 (4.19); MS m/z (%): 328[M] $^{+}$ (10), 213[M-angeloyloxy-H-CH $_3$] $^{+}$ (100), 83[angeloyl] $^{+}$ (80), 55[C $_4\text{H}_7$] $^{+}$ (70); ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 7.57 (1H, d, J = 9.6Hz, 4-H), 7.21 (1H, d, J = 8.4Hz, 5-H), 6.69 (1H, d, J = 8.4Hz, 6-H), 6.15 (1H, d, J = 9.6Hz, 3-H), 5.92 (1H, dr.q, J = 7.2Hz, 4''-H), 5.10 (1H, dd, J = 9.2, 8.2Hz, 2'-H), 3.33 (2H, m, 3'-H $_2$), 1.84 (3H, br.d, J = 7.2Hz, 4''-CH $_3$), 1.65 (3H, br.s, 3''-CH $_3$), 1.60, 1.55 [each 3H, s, 1''-gem (CH $_3$) $_2$]. 以上数据和标准品columbianadin〔13〕对照一致, 混合熔点不下降。

isoedultin (2): $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$, 无色块状晶体。mp 122—123 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{20} = -25^{\circ}$ (c 0.4, CHCl_3); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1740, 1700, 1610, 1450, 1250, 1210, 1110, 840; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 204.5 (4.62), 218 (4.37), 294.5 (3.91), 322 (4.15); MS m/z (%): 386[M] $^{+}$ (10), 287[M-angeloyloxy] $^{+}$ (10), 228[M-angeloyloxy-acetyloxy] $^{+}$ (50), 83

[angeloyl]⁺(100), 55[C₄H₇]⁺(60); ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.64 (1H, d, J = 9.8Hz, 4-H), 7.43 (1H, d, J = 8.4Hz, 5-H), 6.99 (1H, d, J = 6.8Hz, 3'-H), 6.86 (1H, d, J = 8.4Hz, 6-H), 6.23 (1H, d, J = 9.8Hz, 3-H), 6.06 (1H, br.q, J = 7.2Hz, 4''-H), 5.31 (1H, d, J = 6.8Hz, 2'-H), 2.05 (3H, s, acetyl CH₃), 1.98 (3H, br.d, J = 7.2Hz, 4''-CH₃), 1.86 (3H, br.s, 3''-CH₃), 1.76, 1.68[each 3H, s, 1''-gem (CH₃)₂]. 以上数据和文献^[14]一致。

isoedultin (2) 的碱水解: 取 2100mg 溶于 10ml 二氧六环中, 加入 10ml 0.5mol/l 的 KOH 稀水溶液, 振荡水解 15 分钟后迅速以 15% 的 H₂SO₄ 中和, 常法处理得无色玻璃状物, 其光谱数据和旱前胡甲素 (4) 一致。

archangelicin (3): C₂₄H₂₈O₇, 无色柱状晶体。mp 99—101°C [α]_D²⁰ = +133° (c 0.5, CH₃OH); IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1720—1700, 1610, 1570, 1450, 1330, 1260, 1140, 1110, 840; UV λ_{max}^{EtoH} nm (logε): 205 (4.66), 217 (4.49), 322 (4.15); MS m/z (%): 426[M]⁺(5), 327[M-angeloyloxy]⁺(10), 227[M-2 × angeloyloxy-H]⁺(40), 83[angeloyl]⁺(100), 55[C₄H₇]⁺(60); ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.60 (1H, d, J = 9.7Hz, 4-H), 7.40 (1H, d, J = 8.4Hz, 5-H), 7.13 (1H, d, J = 7.1Hz, 3'-H), 6.83 (1H, d, J = 8.4Hz, 6-H), 6.19 (1H, d, J = 9.7Hz, 3-H), 6.01 (2H, br.q, J = 7.2Hz, 4''-H, 7''-H), 5.33 (1H, d, J = 7.1Hz, 2'-H), 1.95 (6H, br.d, J = 7.2Hz, 4''-CH₃, 7''-CH₃), 1.83 (6H, br.s, 3''-CH₃, 6''-CH₃), 1.75, 1.68[each 3H, s, 1''-gem (CH₃)₂]. 以上数据和文献^[4]一致。

旱前胡甲素 (4): C₁₉H₂₀O₆, 浅黄色玻璃状物。[α]_D²⁰ = +46° (c 0.3, CH₃OH); IR ν_{max}^{fil} cm⁻¹: 3500—3300, 1730—1700, 1610, 1570, 1450, 1250—1230, 1120, 1050, 830; UV λ_{max}^{EtoH} nm (logε): 205 (4.56), 217 (4.38), 324 (4.16); MS m/z (%): 344[M]⁺(10), 244[M-angeloyloxy-H]⁺(10), 229[M-angeloyloxy-H-CH₃]⁺(30), 83[angeloyl]⁺(100), 55[C₄H₇]⁺(50); ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.67 (1H, d, J = 9.5Hz, 4-H), 7.40 (1H, d, J = 8.4Hz, 5-H), 6.85 (1H, d, J = 8.4Hz, 6-H), 6.23 (1H, d, J = 9.5Hz, 3-H), 6.02 (1H, br.q, J = 7.1Hz, 4''-H), 5.69 (1H, d, J = 6.1Hz, 3'-H), 4.94 (1H, d, J = 6.1Hz, 2'-H), 3.35 (1H, br.s, 重水交换后消失, 3'-OH), 1.96 (3H, br.d, J = 7.1Hz, 4''-CH₃), 1.87 (3H, br.s, 3''-CH₃), 1.87, 1.82[each 3H, s, 1''-gem (CH₃)₂]; ¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ 167.3 (s, 2''-C), 163.4 (s, 7-C), 160.8 (s, 2-C), 152.0 (s, 9-C), 144.1 (d, 4-C), 137.1 (d, 4''-C), 130.8 (d, 5-C), 128.9 (s, 3''-C), 116.4 (s, 8-C), 113.3 (s, 10-C), 112.5 (d, 3-C), 107.9 (d, 6-C), 90.4 (d, 2'-C), 82.8 (s, 1''-C), 69.3 (d, 3'-C), 23.7, 22.9[q, 1''-gem (CH₃)₂], 20.7 (q, 4''-CH₃), 15.6 (q, 3''-CH₃)。

旱前胡甲素 (4) 的乙酰化: 取 4100mg 溶于 10ml 无水吡啶中, 再加 10ml 乙酸酐, 室温放置 48 小时后常法处理, 得无色块状晶体 80mg, 其光谱数据和 isoedultin (2) 一致, 混合熔点不下降。

旱前胡乙素 (5): C₁₉H₂₀O₆, 无色块状晶体。mp 140—141°C, [α]_D²⁰ = +48.2° (c

0.15, CHCl_3); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3370, 1730—1700, 1610, 1570, 1450, 1260—1230, 1160, 1110, 820; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 205 (4.58), 218 (4.36), 328 (4.18), MS m/z (%): 344 $[\text{M}]^+$ (10), 327 $[\text{M}-\text{OH}]^+$ (5), 187 $[\text{M}-\text{OH}-\text{angeloyloxy}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$ (70), 83 $[\text{angeloyl}]^+$ (100), 55 $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$ (40); ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 7.62 (1H, d, $J = 9.5\text{Hz}$, 4-H), 7.25 (1H, d, $J = 8.3\text{Hz}$, 5-H), 6.74 (1H, d, $J = 8.3\text{Hz}$, 6-H), 6.20 (1H, d, $J = 9.5\text{Hz}$, 3-H), 6.05 (1H, br.q, $J = 7.2\text{Hz}$, 5''-H), 4.95 (1H, dd, $J = 9.6$, 8.7Hz, 2'-H), 4.38 (1H, d, $J = 11.4\text{Hz}$, 2''-Ha), 4.22 (1H, d, $J = 11.4$, 2''-Hb), 3.44 (1H, dd, $J = 16.0$, 8.7Hz, 3'-Ha), 3.35 (1H, dd, $J = 16.0$, 9.6Hz, 3'-Hb), 2.50 (1H, br.s, 重水交换后消失, 1''-OH), 2.01 (3H, br.d, $J = 7.2\text{Hz}$, 5''-CH₃), 1.93 (3H, br.s, 4''-CH₃), 1.30 (3H, s, 1''-CH₃); ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 167.7 (s, 3''-C), 163.6 (s, 7-C), 160.8 (s, 2-C), 151.9 (s, 9-C), 143.8 (d, 4-C), 139.1 (d, 5''-C), 128.8 (d, 5-C), 127.4 (s, 4''-C), 113.8 (s, 8-C), 113.3 (s, 10-C), 112.4 (d, 3-C), 106.8 (d, 6-C), 88.1 (d, 2'-C), 27.9 (s, 1''-C), 68.2 (t, 2''-C), 27.1 (t, 3'-C), 20.5 (q, 1''-CH₃), 20.4 (q, 5''-CH₃), 15.8 (q, 4''-CH₃)。

佛手柑内酯 (6): $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$, 无色针状晶体。mp 180—184°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1720, 1620, 1600, 1580, 1460, 1350, 1210, 1120, 1070, 840, 750; ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 8.15 (1H, br.d, $J = 9.6\text{Hz}$, 4-H), 7.59 (1H, d, $J = 2.2\text{Hz}$, 2'-H), 7.14 (1H, br.d, 8-H), 7.03 (1H, br.d, $J = 2.2\text{Hz}$, 3'-H), 6.28 (1H, d, $J = 9.6\text{Hz}$, 3-H), 4.27 (3H, s, 5-OCH₃); 以上数据和标准品佛手柑内酯 (bergapten) [13]一致, 混合熔点不下降。

falcarindiol (7): $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 橙红色液体。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500—3200, 3100—2860, 2240, 2150, 1510, 1400, 1000; MS m/z (%): 260 $[\text{M}]^+$ (5), 243 $[\text{M}-\text{OH}]^+$ (20), 157, 129, 83 (100), 55 (70); ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 5.59 (1H, ddd, $J = 17.3$, 10.2, 5.2Hz, 2-H), 5.58 (1H, br.dd, $J = 11.0$, 8.0Hz, 9-H), 5.52 (1H, br.dt, $J = 11.0$, 8.0Hz, 10-H), 5.50 (1H, br.d, $J = 17.3\text{Hz}$, 1-Hb), 5.27 (1H, br.d, $J = 10.2\text{Hz}$, 1-Ha), 5.26 (1H, br.d, $J = 8.0\text{Hz}$, 8-H), 4.94 (1H, br.d, $J = 5.2\text{Hz}$, 3-H), 2.90 (2H, br.s, 重水交换后消失, 3-OH, 8-OH), 2.10 (2H, q, $J = 8.0\text{Hz}$, 11-H₂), 1.40 (2H, qui, $J = 8.0\text{Hz}$, 12-H₂), 1.25 (8H, br.s, (13-16) - (CH₂)₄), 0.88 (3H, t, $J = 7.0\text{Hz}$, 17-CH₃); ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 135.8 (d, 10-C), 134.0 (d, 2-C), 127.7 (d, 9-C), 116.6 (t, 1-C), 79.8 (s, 4-C), 78.3 (s, 7-C), 70.0 (s, 5-C), 68.5 (s, 6-C), 63.1 (d, 3-C), 58.3 (d, 8-C), 31.6 (t, 15-C), 29.1, 29.0, 28.9 (t, 12, 13, 14-C), 27.5 (t, 11-C), 22.4 (t, 16-C), 13.6 (q, 17-C), 以上数据和文献 [15]一致。

阿魏酸 (8): $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, 无色菊花状晶体。mp 174—176°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3440, 1585, 1660, 1615, 1595, 1510, 1430, 1275, 1200, 850, 800; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ):

217 (4.20), 230 (4.12), 289 (4.16), 314 (4.21); MS m/z (%): 194[M]⁺(100), 179[M-CH₃]⁺(20), 177[M-OH]⁺(10); ¹H NMR (C₅D₅H, ppm): δ 12.4, 8.7 (各 1H, br.s, 重水交换后消失, OH和COOH), 8.15 (1H, d, J = 16Hz, 1'-H), 7.38 (1H, d, J = 1.5Hz, 2-H), 7.31 (1H, dd, J = 8.1, 1.5Hz, 6-H), 7.23 (1H, d, J = 8.1Hz, 5-H), 6.92 (1H, J = 16.0Hz, 2'-H), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃)。以上数据和标准品阿魏酸 (ferulic acid) [13]一致, 混合熔点不下降。

致谢 昆明植物研究所植物化学研究室仪器分析组测定所有光谱。

参 考 文 献

- 1 江苏省植物研究所等编. 新华本草纲要 (第一册). 上海: 上海科技出版社, 1988: 367
- 2 云南省药品检验所等编. 云南省药品标准. 昆明: 云南人民出版社, 1974
- 3 Steck W, Mazurek M. *Lloydia* 1972; 35: 418
- 4 Kawasaki C, Okuyama T, Shibata S et al. *Planta Med* 1984; 50: 492
- 5 Okuyama T, Sakakibara I, Shibata S. *Shoyakugaku Zasshi* 1981; 35(4): 331
- 6 Kohda H, Satake M, *Shoyakugaku Zasshi* 1982; 36(1): 88
- 7 Shibata S. *Shoyakugaku Zasshi* 1986; 40(1): 1
- 8 张秀琴, 徐礼桑. 中药通报 1984; 9(2): 31
- 9 刘训红, 王玉玺, 陈邦元. 中草药 1989; 20(1): 6
- 10 中华人民共和国药典委员会编. 中华人民共和国药典 (一部). 北京: 人民卫生出版社, 1985: 230
- 11 Takata M, Okuyama T, Shibata S. *Planta Med* 1988; 54: 323
- 12 Asahara T, Sakakibara I, Okuyama T et al. *Planta Med* 1984; 50: 488
- 13 饶高雄, 林中文, 孙汉董. 云南植物研究 1990; 12(3): 335
- 14 Hata K, Kozawa M, Baba K et al. *Chem Pharm Bull* 1971; 19: 640
- 15 Baba K, Tabata Y, Kozawa M et al. *Shoyakugaku Zasshi* 1987; 41(3): 189